

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-284158

(43)Date of publication of application : 21.11.1990

(51)Int.Cl. G03G 9/083
G03G 9/08

(21)Application number : 01-106601

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.04.1989

(72)Inventor : TAKIGUCHI TAKESHI
KURIBAYASHI TETSUYA
TOMIYAMA KOICHI
KUKIMOTO TSUTOMU
YUSA HIROSHI

(54) MAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic developer high in image density and superior in thin line reproduction performance and gradation by using the fraction of the magnetic toner particles $\leq 5 \mu\text{m}$ diameter having a specified particle diameter distribution.

CONSTITUTION: The insulation magnetic toner contains spherical magnetic bodies having an average particle diameter of $0.1 - 0.35 \mu\text{m}$ and containing spherical magnetic particles in an amount of ≥ 50 number %, and the toner has a volume average particle diameter of $6 - 8 \mu\text{m}$, and contains the magnetic toner particles of $\leq 5 \mu\text{m}$ diameter in an amount of $17 - 60$ number %, the particles of $6.35 - 10.08 \mu\text{m}$ diameters in an amount of $5 - 50$ number %, and the particles of $\geq 12.7 \mu\text{m}$ diameter in an amount of ≤ 2.0 volume %, and the magnetic toner particles of $\leq 5 \mu\text{m}$ diameter have a particle diameter distribution satisfying expression 1, where N is the number % of the particles of $\leq 5 \mu\text{m}$ diameter, V is the volume % of the particles of $\leq 5 \mu\text{m}$ diameter, and k is a positive number of $4.6 - 6.7$, and N is a positive number of $16 - 60$, thus permitting the sharp image to be high in image density, and superior in resolution and gradation to be obtained.

$$\frac{N}{V} = -0.05 N + k$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-284158

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月21日

G 03 G 9/083
9/087144-2H G 03 G 9/08 3 0 1
3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全24頁)

⑭ 発明の名称 磁性現像剤

⑰ 特 願 平1-106601

⑱ 出 願 平1(1989)4月26日

⑲ 発 明 者	瀧 口 剛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	栗 林 哲 哉	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	富 山 晃 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	久 木 元 力	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	遊 佐 寛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉑ 代 理 人	弁理士 丸島 備一	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

磁性現像剤

2. 特許請求の範囲

(1) 結着樹脂及び磁性体を少なくとも有する絶縁性磁性トナーと、疎水性シリカ微粉体とを少なくとも含有する磁性現像剤において、

絶縁性磁性トナー100重量部当り、0.6~1.6重量部の疎水性シリカ微粉体が混合されており、磁性現像剤は、BET比表面積1.8~3.5 ml/gを有し、-20~-35 μc/gの摩擦帯電特性を有し、ゆらみ見掛け密度0.40~0.62 g/cm³を有し、真比重1.45~1.8 g/cm³を有し、

磁性体は、磁性粒子表面が實質的に曲面で形成されている球状磁性粒子を50個数%以上含有する平均粒径0.1~0.3 μmの球状磁性体であり、

絶縁性磁性トナーは、結着樹脂100重量部当り70~120重量部の球状磁性体を含有し、絶縁性磁性トナーは、体積平均粒径6~8 μmを有し、5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17

~60個数%含有され、6.35~10.08 μmの粒径を有する磁性トナー粒子が5~50個数%含有され、12.7 μm以上の粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、

5 μm以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05 N + k$$

(式中、Nは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.6乃至6.7の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。)

を満足する粒度分布を有することを特徴とする磁性現像剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、球状磁性体を含有する磁性トナーと、疎水性シリカ微粉体とを少なくとも有する磁性現像剤に関する。

本発明の磁性現像剤は、電子写真画像形成方法

において、潜像画像が、単位画素により表現され、単位画素がオン・オフの2値もしくは有限の階調により表現される、デジタル潜像を反転現像方式で顕像化するための磁性現像剤として好ましく使用できる。

(背景技術)

電子写真システムは、原稿画像に対し露光を行いその反射光を潜像担持体に露光し、潜像を得る方法が一般に行われている。この方式は、原稿反射光を直接画像信号とするため、電気的潜像の電位は連続的に変化する(以下アナログ潜像という)。

これに対し、最近原稿反射光を、電気信号に変換しその信号を処理した後、それに基づき露光を行う方式が商品化されている。この方式は、アナログ潜像方式に比べ高倍率の拡大、縮小が容易にでき、画像信号をコンピューターに取り込んで他の情報と合わせて出力できる。前記の如き多才な用途が有る反面、画像信号をアナログのまま扱うと信号量が膨大になるため画素単位(以下ドットという)に画像を分割し、各画素毎に露光量を決め

るデジタル処理が必要となる。

潜像がデジタル化された場合、アナログ潜像に比べ、ドットの1つ1つが正確に現像される必要があり、従って高い現像率で画素に忠実に現像し得る現像剤が必要となる。

デジタル潜像の現像の場合、アナログ潜像に比べ潜像形成時に於ける潜像の表面電位の偏差が大きく、現像剤搬送部と、感光ドラムの如き潜像担持体との間の電位差が小さい潜像部においても現像がおこなわれることが必要になる。

画像・非画像が1ドット毎に繰り返される様な画像に於いて特に現像剤の現像性が重要になる。故に、デジタル潜像システムにアナログ潜像用現像剤として開発された現像剤を流用した場合、特に上記画像・非画像が1ドット毎に繰り返される印字パターンに於いてドット毎の現像が不足し、ドットが小さくなったりあるいは全く現像されないといった現象がおこり全体としては画像濃度が淡くなったり文字がかすれたりする傾向がある。この現象は現像剤帯電量が小さくなりやすい磁性体を

含有した磁性トナーを有する現像剤(以下磁性現像剤という)に於いて顕著になる。

これは、磁性現像剤では磁性体が磁性トナー粒子表面に出ている部分があり、帯電に寄与できる表面が少なくなるためと考えられる。磁性体の表面露出量は磁性トナー1個当りに含有される磁性体の量により変化するため、現像剤帯電量の分布は他の現像剤に比べ広くなる。従って磁性現像剤をデジタル潜像システムに用いた場合には摩擦帯電量の低い磁性トナー粒子の、現像器内における蓄積に起因した文字のかすれが起こりやすく、その改善が望まれている。

さらに近年、電子写真複写機等画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の書類、書物の如き画像の複写では、微細な文字に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。特に、画像形成装置が有する感光体上の潜像が $100\mu\text{m}$ 以下の線画像の場合に

従来の現像剤では細線再現性が一般に悪く、線画像の鮮明さがいまだ充分ではない。また、最近、デジタルな画像信号を使用している電子写真プリンターの如き画像形成装置では、潜像は一定単位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度をかえることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさらに困難になり、解像度及び階調性の悪い、シャープネスさに欠けた画像となる傾向がある。

また、初期においては、良好な画質であるが、プリントアウトをつづけているうちに、画質が劣悪化してゆくことがある。この現象は、プリントアウトをつづけるうちに、現像されやすいトナー粒

子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こると考えられる。

これまでに、画質をよくするという目的のために、いくつかの現像剤が提案されている。特開昭61-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、8~12 μm の粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると、潜像への均密なる「のり」は困難であり、かつ、5 μm 以下が30個数%以下であり、20 μm 以上が5個数%以下であるという特性から、粒度分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることとトナー粒子間の間隙を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が増加するという問題点

が判明した。

また、米国特許4,299,900号明細書では、20~35 μm の磁性トナーを10~50重量%有する現像剤を使用するジャンピング現像法が提案されている。すなわち、磁性トナーを摩擦帯電させ、スリーブ上にトナー層を均一に薄く塗布し、さらに現像剤の耐環境性を向上させるために通したトナー粒径の工夫がなされている。しかしながら、細線再現性、解像力、反転現像方式への適合性等のさらに厳しい要求に対応できる改良が求められている。

〔発明の目的〕

本発明の目的は上述のごとき問題点を解決した磁性現像剤を提供するものである。

さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、階調性の優れた磁性現像剤を提供するものである。

さらに本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化のない磁性現像剤を提供するものである。

さらに本発明の目的は、環境変動に対して性能

も有している。

また、特開昭64-72054号公報では、前者よりもシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の重さの粒子の寸法が8.6~11.0 μm と粗く、高解像性のトナーとしては、いまだ改良すべき余地を残している。

特開昭68-129437号公報では、平均粒径が6~10 μm であり、最多粒子が5~8 μm である非磁性トナーが提案されているが、5 μm 以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

本発明者らの検討によれば、5 μm 以下のトナー粒子が、潜像の輪郭を明確に再現し、且つ潜像全体への緻密なトナーののりの主要な機能を果たすことが知見された。特に、感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、輪郭たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者らの検討によれば5 μm 以下の粒子の量が画質の鮮鋭さの問題点の解決に有効であること

の变化のない磁性現像剤を提供するものである。

さらに本発明の目的は、転写性の優れた磁性現像剤を提供するものである。

さらに、本発明の目的は、少ない消費量で、高い画像濃度をえることの可能な磁性現像剤を提供するものである。

本発明の目的は、摩擦帯電量の大きい磁性現像剤を提供することにある。

本発明の目的は、細線再現性及び解像度の良好な、デジタル潜像の現像に好適に使用される磁性現像剤を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、デジタルな画像信号により潜像を形成し、該潜像を反転現像方式で現像する画像形成装置においても、解像性、階調性、細線再現性に優れたトナー画像を形成し得る磁性現像剤を提供するものである。

本発明の目的は、感光体表面を損傷しにくい磁性現像剤を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、有機光導電体ドラムの如き潜像担持体表面に附着しにくい磁性現像剤

を提供することにある。

〔発明の概要〕

より詳細には本発明は、結着樹脂及び磁性体を少なくとも有する絶縁性磁性トナーと、疎水性シリカ微粉体とを少なくとも含有する磁性現像剤において、絶縁性磁性トナー100重量部当り、0.6～1.6重量部の疎水性シリカ微粉体が混合されており、磁性現像剤は、BET比表面積1.8～3.6 ml/gを有し、 $-20 \sim -35 \mu\text{c/g}$ の摩擦帯電特性を有し、ゆるみ見掛け密度0.4～0.62 g/cm³を有し、真比重1.45～1.8 g/cm³を有し、磁性体は磁性粒子表面が実質的に曲面で形成されている球状磁性粒子を50個数%以上含有する平均粒径0.1～0.35 μm の球状磁性体であり、絶縁性磁性トナーは、結着樹脂100重量部当り70～120重量部の球状磁性体を含む、絶縁性磁性トナーは、体積平均粒径6～8 μm を有し、5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%含有され、6.35～10.08 μm の粒径を有する磁性トナー粒子が5～60個数%含有され、12.7 μm 以上の

粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、5 μm 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05 N + k$$

〔式中、Nは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.6乃至6.7の正数を示し、但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有することを特徴とする磁性現像剤に関する。

〔発明の具体的説明〕

上記の粒度分布を有し、球状磁性体を所定量含有する絶縁性磁性トナー及び疎水性シリカ微粉体を有する本発明の磁性現像剤は、感光体上に形成された潜像の細線に至るまで、忠実に再現する性能が改良され、網点およびデジタルのようなドット潜像の再現に優れ、階調性及び解像性にすぐれている。さらに、プリントアウトを続けた場合で

も高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来の一成分系磁性現像剤より少ない現像剤消費量で良好な現像をおこなうことが可能であり、経済性および、プリンター本体の小型化に利点を有するものである。

特に、本発明の磁性現像剤は、負荷電の有機光導電体上に形成された微小スポットのデジタル静電潜像を反転現像方法で顕像化し、静電転写によってトナー画像を普通紙またはOHP用プラスチックシートに転写し、転写材へ転写し、定着する画像形成方法に好ましく使用される。

本発明の磁性現像剤を構成する各成分について、以下に説明する。

磁性体をより均一に結着樹脂に分散することが、磁性現像剤の帯電分布を狭くするための1つの解決手段として挙げられる。

均一に分散する方法としては、磁性体にチタンカップリング剤の如き処理剤で表面処理をして磁性体の表面を親油性に改質する方法が知られている。しかしながら処理剤が高価であり、表面処理

工程が複雑であるためコスト的に高くなり好ましくない。

本発明者らの検討の結果、球状磁性体は従来の立方晶の磁性体よりも樹脂への分散性がより促進される事が確認された。

本発明で使用する球状磁性体は、磁性粒子表面が曲面で形成されている磁性粒子を50個数%以上（好ましくは、70個数%以上、さらに好ましくは80個数%）含有している。磁性粒子表面が平面から形成され、端部が角ばっている通常の立方晶系の磁性体等が球状磁性体に含有されている場合でもその含有量は、50個数%未満、好ましくは20個数%以下であることが必要である。

さらに、球状磁性体は、平均粒径0.1～0.35 μm を有するものが使用される。本発明において、球状磁性体の平均粒径は、試料を走査型電子顕微鏡で拡大写真にとり、ランダムに100個乃至200個の粒子の長径値を測定し、その平均値を算出することにより求められる。好ましくは、本発明に係る磁性トナーに使用される球状磁性体は1.2～

2.5g/cm³、さらに好ましくは1.5~2.0g/cm³の固め見掛け密度を有し、且つ5~30mL/100g、好ましくは10~25mL/100g、さらに好ましくは12~17mL/100gのアマニ油吸油量を有する。

本発明において、磁性体の固め見掛け密度（バツクバルク密度）は、細川ミクロン（株）製のパウダーテスター及び該パウダーテスターに付属している容器を使用して、該パウダーテスターの取扱説明書の手順に従って測定した値をいう。

本発明において、磁性体のアマニ油吸油量はJISK 6101-1978（顔料試験方法）に記載されている方法に従って測定された値をいう。

第9図に示す如き立方晶のマグネタイト粒子からなる従来の磁性体は、固め見掛け密度が0.6g/cm³未満であり、通常は0.3~0.5g/cm³の範囲にある。

球状のマグネタイト粒子からなる従来の磁性体は、固め見掛け密度が1.0g/cm³未満であり、通常は0.7~0.9g/cm³の範囲にある。

固め見掛け密度が0.6g/cm³未満の、立方晶の

在し、先端部が応力で破壊されやすい。したがって、立方晶系磁性体の凝集を解砕処理する場合、相当量の解砕微粉が生成し、処理後の磁性体は当初求めていた特性（BET比表面積等）が変化してしまう。

解砕処理をしていない、球状のマグネタイト粒子からなる磁性体は、立方晶系の磁性体と比較して結着樹脂への分散性は向上している。未解砕処理の球状磁性体は、解砕処理することにより、固め見掛け密度が大きくなり、樹脂への分散性がより向上する。

本発明においては、1.2~2.5g/cm³の固め見掛け密度を有する球状磁性体を使用することが好ましく、固め見掛け密度の値は、通常の未処理の立方晶系の磁性体、解砕処理を受けた立方晶系の磁性体及び未処理の球状磁性値が満足し得ない程度に大きな値である。本発明で好ましく使用される特定な球状磁性体は、0.7g/cm³以上乃至1.0g/cm³未満の固め見掛け密度及び10~35mL/gのアマニ油吸油量を有する球状磁性体を解砕処理

マグネタイト粒子からなる従来の磁性体を使用した磁性トナーは、トナー粒子中またはトナー粒子間における磁性粒子の分散均一性がいまだ不充分であり、デジタル潜像を現像した際にトナー画像がカスレる場合がある。第6図に示すチエツカー模様を示す原画像のデジタル潜像を従来の立方晶を示す磁性体を含む磁性トナーで現像した場合、黒色画像部が部分的に欠落する傾向があり、解像性の如き現像特性にまだ改良すべき点がある。立方晶を示すマグネタイト粒子からなる磁性体を、解砕処理してマグネタイト粒子の凝集体を解砕した場合、処理された磁性体の固め見掛け密度は大きくなり、処理された磁性体を含む磁性トナーは現像特性が未処理の磁性体を含む磁性トナーと比較して、向上しているが、いまだ不充分である。さらに、立方晶の結晶の如く粒子中に、平坦な部分を有する粉体は、解砕処理の際、粒子同志の平面で密着が起こり、その密着を引き離すためには、曲面の場合に比べ高いエネルギーを必要とする。立方晶系の磁性粒子は先鋭なエッジ部が存

することにより四角型することができる。球状磁性体を解砕処理するために使用される手段として、粉体を解砕するための高速回転子を具備している機械式粉砕機、及び、粉体を分散または解砕するための荷重ローラを具備している加圧分散機が例示される。

機械式粉砕機を使用して磁性粒子の凝集体を解砕処理する場合には、回転子による衝撃力が磁性粒子の1次粒子にも過度に加わりやすく、1次粒子そのものが破壊されて、磁性粒子の微粉体が発生しやすい。そのため、機械式粉砕機で解砕処理された磁性体をトナーの原料とした場合、磁性粒子の微粉体の存在により、トナーの摩擦帯電特性が劣化する。したがって、トナーの摩擦帯電量の低下による、トナー画像濃度の低下が発生しやすい。

これに対し、フレッドミルの如き加圧ローラを具備している加圧分散機が球状磁性粒子の凝集体の解砕処理の効率及び微粉状磁性粒子の生成の抑制という点で好ましい。

磁性体のタツブ密度及び吸油量は、磁性粒子の

形状、磁性体の表面状態及び磁性粒子の凝集体の存在量を間接的に示していると解することができる。磁性体の固め見掛け密度が 1.2 g/cm^3 未満の場合には、磁性体中に立方晶の形状の磁性粒子が多量に存在しているか、または、磁性粒子の凝集体が多数存在していて、磁性体の解砕処理が実質的に不充分であることを示している。したがって、固め見掛け密度が 1.2 g/cm^3 未満の磁性体を使用した場合には、磁性体が結着樹脂へ均一に分散しにくく、磁性体の不均一分散によるトナー画像のカスレ、トナーの解像力の低下及びトナー粒子による感光体表面の損傷が発生しやすい。

磁性体のタツプ密度が 2.6 g/cm^3 を超える場合、磁性粒子の凝集体の解砕が過度におこなわれて、加圧による磁性粒子相互の固着が発生し、磁性体のベレットが生成し、結果として、不均一な磁性トナー粒子が生成する傾向がある。

磁性体の吸油量の値が上限及び下限を逸脱した場合も、固め見掛け密度の場合と同様の現象が生じやすい。

チツ素ガス吸着方式によるBET比表面積が $6.0\sim 8.0\text{ g/cm}^3$ である磁性体の場合、特に好ましい。さらに、本発明に係る球状磁性体は、 $10,000$ エルステッドの磁界下において $60\sim 90\text{ emu/g}$ の飽和磁化(σ_s)、 $3\sim 9\text{ emu/g}$ の残留磁化(σ_r)、 $40\sim 80$ (好ましくは $50\sim 70$)エルステッドの保磁力(H_c)及び/又は σ_r/σ_s の値が $0.04\sim 0.10$ を有していることが、スリーブ上における磁性トナーの搬送性及びデジタル消像を磁界の存在下で現像する現像法において好ましい。磁性体の保磁力を $40\sim 80$ エルステッドにすることは、従来の立方晶系の磁性体では極めて困難であり、磁性体の形状を間接的に規定していると解することができる。

磁性体の磁気的特性は、例えば東英工業株式会社製のVSMP-1によって測定された値をいう。

本発明に係る磁性トナーは、摩擦電荷を有するために実質的に電気絶縁性である。具体的には、 3.0 Kg/cm^2 の加圧下において、 100 V の電圧を印加したときの抵抗値が $10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上を有して

本発明者らの研究によれば、立方晶の磁性体の場合、磁性粒子の凝集体の解砕処理後のBET比表面積の値は、処理前のBET比表面積の値と比較して 10% 以上増大することが知見されている。このことは、解砕処理によって磁性粒子の微粉体が多量に生成していると解される。これに対し、球状磁性体の場合、処理後のBET比表面積の値は、処理前のBET比表面積の値と実質的に同等か、または数%減少することが知見されている。したがって、磁性粒子の形状に関して、解砕処理前と処理後の磁性体のBET比表面積の変化を観察することによって、磁性粒子の形状が立方晶系か球状であるか否かを判定することが可能である。具体的には、解砕処理によって磁性体の固め見掛け密度を約 30% 大きくした時点における、磁性体のBET比表面積の値が処理前のBET比表面積の値と比較して実質的に同等または減少している場合、該磁性体の形状は、球状であるとなすことができる。本発明において、電子顕微鏡写真による磁性体の一次粒径が $0.1\sim 0.35\ \mu$ の範囲にあり、かつ、

いることが好ましい。本発明に係る球状磁性体は、結着樹脂 100 重量部に対して $70\sim 120$ 重量部(好ましくは $80\sim 110$ 重量部)含有されている。 70 重量部未満では、スリーブの加き現像剤担持体上における磁性トナーの搬送性が不足する。 120 重量部を超える場合では、磁性トナーの絶縁性及び熱定着性が低下する。

本発明に係る球状磁性体は、硫酸第一鉄を原料とする湿式法によって生成されることが好ましく、マンガンまたは亜鉛の如き2価金属化合物を $0.1\sim 10$ 重量%含有しているマグネタイトまたはフェライトから形成されていることが好ましい。

本発明の磁性現像剤において、前述の如き特定な粒度分布を有する絶縁性磁性トナーが使用される。この絶縁性磁性トナーは、トナーに含有されている球状磁性体及び外添されている疎水性シリカ微粉体との相乗的な効果によってデジタル消像の解像力に特に優れ、さらに画像濃度の点でも優れている。

本発明に係る磁性トナーにおいて、このような

効果を得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

すなわち、本発明の磁性トナーにおいては、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が17~60個数%であることが一つの特徴である。従来、磁性トナーにおいては $5\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、磁性トナーの流動性を損ない、また、トナー飛散して機械を汚す成分として、さらに、画像のかぶりを生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、 $5\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子が高品質な画像を形成するための必須の成分であることが判明した。

例えば、 $0.5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ にわたる粒度分布を有する磁性トナーを用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごくわずかのトナー粒子しか現像されない小さな現像電位コントラストまで、感光体上の表

面電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー粒度分布を測定したところ、 $8\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子が多く、特に $5\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子が多いことが判明した。すなわち、現像にもっとも適した $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が感光体の潜像の現像に円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からはみ出すことなく、真に再現性の優れた画像がえられるものである。この現像は、デジタル潜像の反転現像の場合も、同様であった。

また、本発明に係る磁性トナーにおいては、 6.35 ~ $10.08\mu\text{m}$ の範囲の粒子が 5 ~ 50 個数%であることが一つの特徴である。これは、前述のごとく、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子の存在の必要性和関係があり、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子は、潜像を厳密に覆い、忠実に再現する能力を有するが、潜像自身において、その周囲のエッジ部の電界強度が中央部よりも高く、そのため、潜像内部がエッジ部より、トナー粒子ののりがうすくなり、画像濃度が薄く見えることがある。

特に、 $5\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子は、その傾向が強い。しかしながら、本発明者らは、 6.35 ~ $10.08\mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子を5個数%~50個数%含有させることによって、この問題を解決し、さらに鮮明にできることを知見した。すなわち、 6.35 ~ $10.08\mu\text{m}$ の粒径の範囲のトナー粒子が $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた帯電量をもつためと考えられるが、潜像のエッジ部より電界強度の小さい内側に供給されて、エッジ部に対する内側のトナー粒子ののりの少なさを補って、均一なる現像画像が形成され、その結果、高い濃度で解像性及び階調性の優れたシャープな画像が提供されるものである。

さらに、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子について、その個数%(N)と体積%(V)との間に、 $N/V = -0.05N + k$ (但し、 $4.6 \leq k \leq 6.7$; $17 \leq N \leq 60$)なる関係を本発明の磁性トナーが満足していることも特徴の一つである。第7図にこの範囲を示すが、他の特徴と共に、この範囲を満足する粒度分布の

本発明に係る磁性トナーを含有する磁性現像剤は微小スポットから形成されるデジタル潜像に対して優れた現像性を達成しうる。

本発明者は、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒度分布の状態を検討する中で、上記式で示すような最も目的を達成するに適した数値の存在状態があることを知見した。すなわち、あるNの値に対して N/V が大きいということは、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子まで広く含んでいることを示しており、 N/V が小さいということは、 $5\mu\text{m}$ 付近の粒子の存在率が高く、それ以下の粒径の粒子が少ないことを示していると解され、 N/V の値が 1.6 ~ 5.85 の範囲内にあり、且つNが 17 ~ 60 の範囲にあり、且つ上記関係式をさらに満足する場合に、良好な細線再現性及び高解像性が達成される。

また、 $12.7\mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子については、 2.0 体積%以下にし、できるだけ少ないことが好ましい。

本発明の磁性現像剤は従来の問題点を解決し、最近の厳しい高品質への要求にも耐えることを可能

としたものである。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。

5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子が全粒子数の17~60個数%であることが良く、好ましくは25~60個数%が良く、さらに好ましくは30~60個数%が良い。5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子が17個数%未満であると、高画質に有効な磁性トナー粒子が少なく、特に、プリントアウトをつづけることによってトナーが使われるに従い、有効な磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの磁性トナーの粒度分布のパラッキが悪化し、画質がしだいに低下してくる。また、60個数%を超える場合は、磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じやすく、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、または潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となりやすい。

また、6.38~10.08 μm の範囲の粒子が5~50個数%であることが良く、好ましくは8~40個数

なわち、 $k < 4.6$ では、この粒度分布成分の不足に起因して、これらの特性の点で劣ったものとなる。

別の面からは、生産上も、 $k < 4.6$ の条件を満足するには分級等によって、多量の微粉をカットする必要がある、収率及びトナーコストの点でも不利なものとなる。また、 $k > 6.7$ では、必要以上の微粉の存在によって、くり返しプリントアウトをつづけるうちに、画像濃度が低下する傾向がある。このような現象は、必要以上の荷電をもった過剰の微粉磁性トナー粒子が現像スリーブ上に帯電付着して、正常な磁性トナーの現像スリーブへの担持および荷電付与を阻害することによって発生すると考えられる。

また、12.7 μm 以上の粒径の磁性トナー粒子が2.0体積%以下であることが良く、さらに好ましくは1.0体積%以下であり、さらに好ましくは0.5体積%以下である。2.0体積%より多いと、細線再現における妨げになる。

また、磁性トナーの体積平均径は6~8 μm であり、この値は先にのべた各構成要素と切りはなし

%が良い。50個数%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現象、すなわち、トナーののりすぎが起こり、細線再現性が低下し、トナー消費量の増大をまねく一方、5個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。また、5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子群の個数%(N%)、体積%(V%)の間に、 $N/V = -0.05N + k$ なる関係があり、 $4.6 \leq k \leq 6.7$ の範囲の正数を示す。好ましくは $4.6 \leq k \leq 6.2$ 、さらに好ましくは $4.6 \leq k \leq 5.7$ である。先に示したように、 $17 \leq N \leq 60$ 、好ましくは $25 \leq N \leq 60$ 、さらに好ましくは $30 \leq N \leq 60$ である。

$k < 4.6$ では、5.0 μm より小さな粒径の磁性トナー粒子数が少なく、画像濃度、解像性、鮮鋭さで劣ったものとなる。従来、不要と考えがちであった微細な磁性トナー粒子の適度な存在が、現象において、トナーの最密充填化を果たし、粗れない均一な画像を形成するのに貢献する。特に細線及び画像の輪郭部を均一に埋めることにより、視覚的にも鮮鋭さをより助長するものである。す

て考えることはできないものである。体積平均粒径6 μm 未満では、グラフィック画像などの画像面積比率の高いデジタル画像の用途では、転写紙上のトナーののり量が少なく、画像濃度の低いという問題点が生じやすい。これは、先に述べた潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径8 μm を超える場合では100 μm 以下の微小スポットの解像度が良好でなく非画像部へのとびちりも多い。またプリントアウトの初めは良くとも使用をつづけていると画質低下を発生しやすい。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法として

は前記電解水溶液 100~150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1~5 ml 加え、さらに測定試料を 2~20 mg (粒子数として約 3 万~約 30 万個) 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1~3 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター TA II 型により、アパチャーとして 100 μ アパチャーを用いて、個数を基準として 2~40 μ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

本発明に係る磁性トナーを有する現像剤 (実質的に、磁性トナーの真密度である) の真密度は 1.45~1.8 g/cm³ である。好ましくは 1.55~1.75 g/cm³ である。この範囲において、本発明の特定の粒度分布を有する磁性トナーは、磁界存在下の反転現像方式において、高画質および耐久安定性という点で効果を発揮しうる。磁性トナーの真密度が 1.45 より小さいと、磁性トナー粒子そのものの重さが軽すぎて反転現像においてかぶりおよびトナー粒子ののりすぎによる細線のつぶれ、

飛びちり、解像力の悪化が発生しやすくなる。また、磁性トナーの真密度 1.8 より大きいと画像濃度がうすく、細線のとぎれなど鮮鋭さの欠けた画像となり、また相対的に磁気力も大きくなるため、トナーの塊も長くなったり分枝状になりやすくなり、この場合、デジタル画像を現像したとき画質を乱し、粗れた画像となりやすい。

磁性トナー及び現像剤真密度の測定は、いくつかの方法で行うことができるが、本願では、微粉体を測定する場合、正確かつ簡便な方法として次の方法を採用した。

ステンレス製の内径 10 mm、長さ約 5 cm のシリンダーと、その中に密着挿入できる外径約 10 mm、高さ 5 mm の円盤 (A) と、外径約 10 mm、長さ約 8 cm のピストン (B) を用意する。シリンダーの底の円盤 (A) を入れ、次いで測定サンプル約 1 g を入れ、ピストン (B) を静かに押し込む。これに油圧プレスによって 400 Kg/cm² の力を加え、5 分間圧縮したものをとり出す。この圧縮サンプルの重さを秤量 (wg) しマイクロメーターで圧縮サ

ンプルの直径 (D cm)、高さ (L cm) を測定し、次式によって真密度を計算する。

$$\text{真密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{W}{\pi \times (D/2)^2 \times L}$$

さらに良好な現像特性を得るために、本発明の磁性トナーは、残留磁化 σ_r が 1~5 emu/g、好ましくは 2~4.5 emu/g であり、飽和磁化 σ_s が 20~40 emu/g であり、抗磁力 H_c が 40~100 エルステッド、(O_s) の磁気特性を満足することが好ましい。磁気特性の測定は、1000 エルステッドの測定磁場でおこなう。

本発明に係る磁性トナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、ス

チレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプロピレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像

の一部がローラに転移するといわゆるオフセット現象、及びトナー像支持部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングし易い性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結着樹脂の物性が最も大きく関与しているが、本発明者らの研究によれば、トナー中の磁性体の含有量を減らすと、定着時にトナー像支持部材に対するトナーの密着性は良くなるが、オフセットが起こり易くなり、またブロッキングもしくはケーキングも生じ易くなる。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着物質としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸

ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重可

能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

また、加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンなどがある。

また、本発明の磁性トナーには荷電制御剤をト

ナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現象システムに応じた最適な荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとするのが可能であり、荷電制御剤を用いることで先の述べたところの粒径範囲毎による高面質化のための機能分離および相互補完性をより明確にすることができる。

本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば、モノアゾ染料の金属錯体または塩；サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯体または塩が好ましく用いられる。

上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には4 μm 以下（更には3 μm 以下）が好ましい。

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、

結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部（更には0.1~5重量部）用いることが好ましい。

本発明の磁性現像剤は疎水性シリカ微粉体を有している。本発明の特徴とするような粒度分布を有する磁性トナーでは、比表面積が従来のトナーより大きくなる。摩擦帯電のために磁性トナー粒子と、内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面と接触せしめた場合、従来の磁性トナーよりトナー粒子表面とスリーブとの接触回数は増大し、トナー粒子の摩擦やスリーブ表面の汚染が発生しやすくなる。本発明に係る磁性トナーと、シリカ微粉体を組み合わせるとトナー粒子とスリーブ表面の間にシリカ微粉体が介在することで摩擦は著しく軽減される。これによって、磁性トナーおよびスリーブの長寿命化がはかれると共に、安定した導電性も維持することができ、長期の使用にもより優れた磁性トナーを有する現像剤とすることが可能である。さらに、本発明で主要な役割をする5μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子は、シリカ微粉体の存在で、より効果を発揮し、

高画質な画像を安定して提供することができる。

シリカ微粉体としては、乾式法及び湿式法で製造したシリカ微粉体をいずれも使用できるが、耐ファイルミング性、耐久性の点からは乾式法によるシリカ微粉体を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉体の製造法である。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、蒸発となる反応式は次の様なものである。



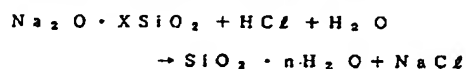
又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

本発明に用いられる、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL	130
(日本アエロジル社)	200
	300
	380
	OX50
	TT600
	MOX80
	MOX170
	COK84
Ca-O-SiL	M-5
(CABOTO Co.社)	MS-7
	MS-75
	HS-5
	EH-6
Wacker HDK N 20	V15
(WACKER-CHEMIE GMBH社)	N20E
	T30
	T40
D-C Fine Silica	
(ダウコーニング Co.社)	

Fransol
(Fransil社)

一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。たとえば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で下記に示す。



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素（シリカ）、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。

上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が70~300 ml/gの範囲内のものが良好な結果を与える。磁性トナー100重量部に対してシリカ微粉体0.6~1.6重量部、好ましくは0.7~1.4重量部使用するのが良い。

疎水性シリカ微粉体としては、負帯電性の疎水性シリカ微粉体が好ましい。

本発明に用いる疎水性シリカ微粉体はトリボ電荷量が $-100 \mu\text{c/g}$ 乃至 $-300 \mu\text{c/g}$ を有するものが好ましく使用される。トリボ電荷量が $-100 \mu\text{c/g}$ に満たないものは、現像剤自体のトリボ電荷量を低下せしめ、湿度特性が低下する。また、 $-300 \mu\text{c/g}$ を超えるものを用いると現像剤担持体メモリーを促進させ、また、シリカ劣化等の影響を受け易くなり、耐久特性に支障をきたす。また、300 ml/gより細かいものは現像剤への添加効果がなく、70 ml/gより細かいものは遊離物としての存在確率が大きく、シリカの偏積や凝集物による黒ボチの発生原因となりやすい。

負帯電性のシリカ微粉体のトリボ値は次の方法

ボ電荷量 ($\mu\text{c/g}$) は下式の如く計算される。

$$\text{トリボ電荷量} = \frac{CV}{W_1 - W_2}$$

本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する。

疎水化処理に使用されるシランカップリング剤

で測定される。すなわち、23.5℃、60%RHの環境下に1晩放置されたシリカ微粉体0.2gと200~300メツシユに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉（例えば、日本鉄粉社製EFV200/300）9.8gとを前記環境下で精秤し、およそ50c.c.の容積を持つポリエチレン製ふた付広口びん中で十分に（手に持って上下におよそ50回約20秒間振とうする）混合する。

次に第3図に示す様に底に400メツシユのスクリーン33のある金属製の測定容器32に混合物約0.5gを入れ金属製のフタ34をする。このときの測定容器32全体の重量を秤り W_1 (g)とする。次に、吸引機31（測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口37から吸引し風量調節弁36を調整して真空計36の圧力を250mmHgとする。この状態で充分吸引を行いシリカを吸引除去する。このときの電位計39の電位をV (ボルト)とする。ここで38はコンデンサーであり容量をC (μF)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 (g)とする。このシリカのトリ

としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフエニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフエニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフエニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。

好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) が挙げられる。ま

た、好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ50~1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。本発明の目的からして、-OH基、-COOH基、-NH₂基等を多く含有するシリコンオイルは好ましくない。

シリコンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い。

本発明におけるシリカ微粉体の疎水化度は、以下の方法で測定された値を用いる。もちろん、本

発明の測定法を参照しながら他の測定法の適用も可能である。

密栓式の200mℓの分液ロートにイオン交換水100mℓおよび試料0.1gを入れ、振とう機（ターブラシエーカーミキサーT2C型）で90rpmの条件で10分間振とうする。振とう後10分間静置し、シリカ粉末層と水層が分離した後、下層の水層を20~30mℓ採取し、10mmセルに入れ、500nmの波長でシリカ微粉体を入れていないブランクのイオン交換水を基準として透過率を測定し、その透過率の値をもってシリカの疎水化度とするものである。

本発明における疎水性シリカ微粉体の疎水化度は、90%以上（より好ましくは93%以上）を有する。疎水化度が90%未満であると、高温下でのシリカ微粉体の水分吸着により高品位の画像が得られにくい。

また、これらの疎水性シリカ微粉体の適用量は絶縁性磁性トナー100重量部に対して、0.6~1.6重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは

0.7~1.4重量部添加した際に優れた安定性を有する帯電性を示す現像剤を提供することができる。

疎水性シリカ微粉体及び絶縁性磁性トナーを少なくとも有する本発明の磁性現像剤は、窒素ガス吸着法によるBET比表面積1.8~3.5m²/g（好ましくは、1.9~3.0m²/g）を有し、-20~-35μc/gの摩擦帯電特性を有し、見掛け密度0.4~0.52g/cm³を有し、真比重1.45~1.8g/cm³を有する。

摩擦帯電量が-20μc/g未満であると、現像剤担持体上で現像に十分な帯電量を得られず初期から画像濃度が薄くなりやすい。また-35μc/gより大きいと面出しをくりかえすことで現像剤担持体上での担持体表面近傍の現像剤の帯電量が大きくなって、担持体上の現像剤の適正な帯電を阻害する、いわゆるチャージアツプ現象が生じ、徐々に画像濃度の低下を生ずる。この現象はドット潜像の現像であるデジタル潜像を現像する際に生じやすく、さらにOPC感光体を用いた低電位コントラストの反転現像方式において顕著である。

また本発明の現像剤の窒素ガス吸着法によるBET比表面積が1.8m²/g未満であると現像剤担持体上で現像に十分な帯電量を得るのに時間がかかり、初期濃度が薄くカブリの多い画像となる。

またBET比表面積が3.5m²/gより大きいとスリーブとの摩擦力が大きくなり、現像率の低下が生じ、結果として画像濃度の低下を生じる。

本発明におけるBET比表面積の測定には、QUANTACHROME社製比表面積計オートソープ1を使用し、BET1点法により求める。

また、本発明の現像剤の真比重は1.45~1.8g/cm³であり、1.45未満では磁界中で交流バイアスをかけて現像する方式においてカブリを生じやすく、またライン幅が太くなり解像力が悪化する。真比重が1.8より大きいとラインかすが生じやすく、画像濃度も低下する。

また、本発明の現像剤のゆるみ見掛け密度は0.4~0.52（好ましくは0.45~0.5）であり、真比重の大きさに比し、ゆるみ見掛け密度が小さいことが特徴的である。真比重とゆるみ見掛け密度から計算

される空隙率は62~76%であることが好ましい。
空隙率(ε_a)は下記式で計算される。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{真比重} - \text{見掛け密度}}{\text{真比重}} \times 100 [\%]$$

また、固め見掛け密度は0.8~1.0の範囲が好ましく、この時の空隙率(ε_p)は40~50%が好ましい。

ε_a が62%未満であると現像器内部での攪拌によるトナーのほぐしが十分でなく、76%より大きいとトナー飛散、トナーもれを生じやすい。 ε_p が40%未満であると現像器内部で現像剤づまりを生じやすく、現像剤が円滑に現像剤担持体に供給されず、白ヌケをおこしやすい。

また50%より大きいと、同一量の現像剤を内包するのにより大きな現像器容量が必要となり、プリンターの小型化の障害となる。

本発明の磁性現像剤のゆるみ見掛け密度は、細川ミクロン製のパウダーテスタを使用して測定し、固め見掛け密度は前述の磁性体の固め見掛け

密度、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、混和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び篩密な分級をおこなって本発明に係るところの絶縁性磁性トナーを得ることが出来る。

さらに、所定の粒径及び粒度分布を有する絶縁性磁性トナーと、所定量の疎水性シリカ微粉体とを混合することにより、本発明の磁性現像剤を調整することができる。

本発明の磁性トナー及び磁性現像剤の摩擦帯電量は前述したシリカ微粉体の場合とほぼ同様に行われるが、量比は異なり磁性現像剤または磁性トナー2.0gとキヤリア鉄粉9.0gを精秤し、同様に測定を行う。

第1図及び第2図を参照しながら、本発明の磁性現像剤を好ましく適用し得る画像形成方法を説明

密度の測定法と同様に行う。

本発明の磁性トナーは、必要に応じて添加剤を混合してもよい。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通常、結着樹脂100重量部に対して0.5~20重量部使用しても良い。また、本発明の磁性現像剤中に他の外部添加剤として、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤あるいは例えば酸化アルミニウムの如き流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤がある。

また、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5~5wt%程度磁性トナーに加えることも本発明の好ましい形態の一つである。

本発明に係る静電荷像現像用磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可

する。一次荷電器2で感光体表面を負極性に帯電し、レーザ光による露光5によりイメージスキヤニングによりデジタル潜像を形成し、磁性ブレード11および磁石¹⁴を内包している現像スリーブ4を具備する現像器9の一成分子磁性現像剤¹⁰で該潜像を反転現像する。現像部において感光ドラム1の導電性基体16と現像スリーブ4との間で、バイアス印加手段12により交互バイアス、パルスバイアス及び/又は直流バイアスが印加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写荷電器3により転写紙Pの背面(感光ドラム側と反対面)から正極性の帯電をすることにより、感光ドラム表面上の負荷電性トナー像が転写紙P上へ静電転写される。感光ドラム1から分離された転写紙Pは、加熱加圧ローラ定着器7により転写紙P上のトナー画像は定着される。

転写工程後の感光ドラムに残留する一成分子現像剤は、クリーニングブレードを有するクリーニング器8で除去される。クリーニング後の感光ドラム1は、イレース露光6により除電され、再度、一

次荷電器2による荷電工程から始まる工程が繰り返される。

静電像保持体(感光ドラム)は感光層15及び導電性基体16を有し、矢印方向に動く。現像剤担持体である非磁性円筒の現像スリーブ4は、現像部において静電像保持体表面と同方向に進むように回転する。非磁性円筒4の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石(マグネトロール)14が回転しないように配されている。現像器9内の一成分系絶縁性磁性現像剤¹⁰は非磁性円筒面上に塗布され、かつスリーブ4の表面とトナー粒子との摩擦によって、トナー粒子はマイナスのトリボ電荷が与えられる。さらに鉄製の磁性ドクターブレード¹¹を円筒表面に近接して(間隔50 μ m~500 μ m)、多極永久磁石の一つの磁極位置に対向して配置することにより、現像剤層の厚さを薄く(30 μ m~300 μ m)且つ均一に規制して、現像部における静電像保持体1と現像担持体4の間隙よりも薄い現像剤層を非接触となるように形成する。この円筒4の回転速度を調節することにより、スリーブ表面速度

が静電像保持面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となるようにする。磁性ドクターブレード¹¹として鉄のかわりに永久磁石を用いて対向磁極を形成してもよい。現像部において現像剤担持体4と静電像保持面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段12により印加しても良い。この交流バイアスはfが200~4,000Hz、Vppが500~3,000Vであれば良い。

現像部分におけるトナー粒子の転移に際し、静電像保持面の静電的力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によってトナー粒子は静電像側に転移する。

ドクターブレード¹¹のかわりに、シリコンゴムの如き弾性材料で形成された弾性ブレードを用いて押圧によって現像剤層の層厚を規制し、現像剤担持体上に現像剤を塗布しても良い。

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

[実施例1]

タップ密度1.0g/cm²、アamani油吸油量25ml/100g及びBET比表面積7m²/gを有する球状磁性体平均粒径0.22 μ mを、フレッドミルを用いて磁性粒子の凝集体を解砕するために解砕処理し、タップ密度1.7g/cm²、アamani油吸油量17ml/100g及びBET比表面積7m²/gを有する球状磁性体を調製した。調製された球状磁性体は、飽和磁化(σ_s)が85emu/gであり、残留磁化(σ_r)が5emu/gであり、 σ_r/σ_s が0.06であり、保磁力(Hc)が56エルステッド(Oe)であった。

解砕処理された上記球状磁性体	100重量部
スチレン-アクリル酸ブチル	100重量部
共重合体(共重合重量比8:2;	
重量平均分子量250,000)	
低分子量ポリプロピレン	3重量部
モノアゾ染料のクロム錯体	0.5重量部
(負荷電性制御剤)	

上記混合物を、130℃に加熱された2軸エクストルダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマー

ミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアング効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径0.5 μ mの黒色微粉体(磁性トナー)を得た。得られた黒色微粉体は、鉄粉キャリアと混合した後トリボ電荷を測定した処、-15 μ c/gの値を有していた。

得られた負荷電性の黒色微粉体である磁性トナーを前述の如く100 μ のアパチャーを具備するコールターカウンタTA II型を用いて測定したデータを下記第1表に示す。



第 1 表

サ イ ズ (μm)	個 数	個 数 % (N)		体 積 (V)	
		分 布	累 積	分 布	累 積
2.00 ~ 2.52	2391	2.4	2.4	0.0	0.0
2.52 ~ 3.17	4983	4.9	7.3	0.4	0.4
3.17 ~ 4.00	9612	9.5	16.9	1.7	2.1
4.00 ~ 5.04	17527	17.4	34.3	6.4	8.4
5.04 ~ 6.35	22032	21.9	56.2	14.8	23.3
6.35 ~ 8.00	22587	22.4	78.6	27.4	50.7
8.00 ~ 10.08	16865	16.8	95.4	32.9	83.6
10.08 ~ 12.70	4491	4.5	99.8	15.3	98.9
12.70 ~ 16.00	181	0.2	100.0	1.1	100.0
16.00 ~ 20.20	1	0.0	100.0	0.0	100.0
20.20 ~ 25.40	1	0.0	100.0	0.0	100.0
25.40 ~ 32.00	0	0.0	100.0	0.0	100.0
32.00 ~ 40.30	0	0.0	100.0	0.0	100.0
40.30 ~ 50.80	0	0.0	100.0	0.0	100.0

本実施例で用いた多分割分級機及び該分級機による分級工程について第4図及び第5図を参照しながら説明する。多分割分級機40は、第4図及び第5図において、側壁52、54で示される形状を有し、下部壁55で示される形状を有し、側壁53と下部壁55には夫々ナイフエッジ型の分級エッジ47、48を具備し、この分級エッジ47、48により、分級ゾーンは3分面されている。側壁52下の部分に分級室に開口する原料供給ノズル46を設け、該ノズルの底部接線は延長方向に対して下方に折り曲げて長楕円弧を描いたコアンダブロック56を設ける。分級室上部壁57は、分級室下部方向にナイフエッジ型の入気エッジ49を具備し、更に分級室上部には分級室に開口する入気管44、45を設けてある。又、入気管44、45にはダンパの如き第1、第2気体導入調節手段50、51及び静圧計58、59を設けてある。分級室低面にはそれぞれの分面域に対応させて、室内に開口する排出口を有する排出口41、42、43を設けてある。分級粉は供給ノズル46から分級領域に減圧導入され、コアンダ

効果によりコアンダブロック56のコアンダ効果による作用と、その際流入する高速エアーの作用とにより湾曲線60を描いて移動し、粗粉41、所定の体積平均粒径及び粒度分布を有する黒色微粉体（磁性トナー）42及び超微粉43に分級された。

該磁性トナー100重量部と、ヘキサメチルジシランゲン及びジメチルシリコンオイルで疎水化処理されている負帯電性疎水性シリカ1.0重量部（疎水化度98%）とをヘンシエルミキサーで混合し、混合後100メツシュ（テイラーメツシュ）のフルイを通し、通過した粉体を負帯電性一成分磁性現像剤①として使用した。前記磁性トナー及び磁性現像剤の体積抵抗値は $5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

また、該磁性現像剤のBET比表面積は $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、摩擦帯電量は $-28 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、ゆるみ見掛密度は $0.48 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、固め見掛密度は $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、真密度は $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、ゆるみ見掛密度と真密度から計算される空隙率（ ε ）は71%であった。

キヤノン製レーザビームプリンタLBP-8A)の改造機を使用し、積層型の有機光導電体(OPC)感光ドラム表面に -700V の一次帯電をおこない、レーザ光の露光部における電位を -100V としてデジタル潜像を形成し、直流バイアス -500V 、交流バイアス(1800Hz 、ピークツーピーク 1600V)を印加して、第6図に示すチエツカー機様の原画を反転現像法により複写した。現像部における現像スリーブ(ステンレス製)と感光ドラムとの最近接間隙を $300\mu\text{m}$ に設定し、バイアスを印加していない状態での現像部におけるスリーブ上の現像剤層の層厚を約 $100\mu\text{m}$ にして、現像をおこなった。

常温常湿(25°C 、 $60\%\text{RH}$)、高温高湿(30°C 、 $90\%\text{RH}$)及び低温低湿(15°C 、 $10\%\text{RH}$)のいずれにおいても、良好な複写画像が得られ、第6図におけるチエツカー機様のトナー画像に欠陥はなかった。

各環境下において、1,000枚の連続プリントアウト試験をおこなったところ、トナー画像濃度は

は実施例1と同様に行った。該磁性現像剤④の物性を表3に示し、プリンター試験の結果を表4に示す。

[比較例2]

タツブ密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、アamani油吸油量 $25\text{mL}/100\text{g}$ 及びBET比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ を有する未解砕処理の球状磁性体をトナーの磁性体として使用することを除いて、実施例1と同様にして、磁性トナー及び現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出し試験をおこなった。

該磁性現像剤④の物性を表3に示しプリンター試験の結果を表4に示す。

[比較例3]

タツブ密度 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、アamani油吸油量 $34\text{mL}/100\text{g}$ 及びBET比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ を有する立方晶系磁性粒子を主成分とする未解砕処理の磁性体をトナーの磁性体として使用することを除いて、実施例1と同様にして、磁性トナー及び現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出し試験をおこなった。

該磁性現像剤④の物性を表3に示し、プリンター試験の結果を表4に示す。

1.35以上を維持し、細線再現性も優れていた。

またとびちりは顕微鏡で60倍視野下で評価した評価基準は第10図に示す。

結果を表4に示す。

[実施例2]

タツブ密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、アamani油吸油量 $20\text{mL}/100\text{g}$ 及びBET比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ を有する球状磁性体平均粒径 $0.29\mu\text{m}$ を解砕処理して、タツブ密度 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 、アamani油吸油量 $14\text{mL}/100\text{g}$ 及びBET比表面積 $6.9\text{m}^2/\text{g}$ を有する球状磁性体(平均粒径 $0.27\mu\text{m}$)を調製した。

該球状磁性体90重量部を使用し、表2のBの粒度分布をもつ体積平均粒径 $7.7\mu\text{m}$ の磁性トナーとする以外は実施例1と同様に行った。該磁性現像剤④の物性を表3に示し、プリンター試験の結果を表4に示す。

[比較例1]

球状マグネタイトの量を60重量部とし、表2のCの粒度分布をもつ体積平均粒径 $12\mu\text{m}$ の磁性トナーとし、疎水性シリカの量を0.5部とする以外

[比較例4]

球状マグネタイトの量を60重量部とする以外は実施例1と同様にして行ったが、初期からカブリが目立った。

該磁性現像剤④の物性を表3に示し、プリンター試験の結果を表4に示す。

[比較例5]

表のDの粒度分布をもつ平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ の磁性トナーとし、疎水性シリカの量を2.0重量部とする以外は実施例1と同様に行ったが3000枚画出し後現像剤の飛散による機内汚れが目立った。

該磁性現像剤④の物性を表3に示し、プリンター試験の結果を表4に示す。

(以下省略)

表 2

		5 μm 以下の 粒子の個数%	12.70 μm 以上 の粒子の体積%	6.35~10.08 μm の粒子の個数%	体積平均粒径 [μm]	5 μm 以下の粒子の 個数%/体積%の比
本発明	A	48	0	20	6.5	2.5
	B	80	0.4	41	7.7	3.8
比較例	C	8	33	48	12.0	24.0
	D	75	0	4	4.5	1.5

表 3

		摩擦帯電量 [$\mu\text{c/g}$]	BET比表面積 [m^2/g]	ゆるみ見掛密度 [g/cm^3]	詰め見掛密度 [g/cm^3]	真比重 [g/cm^3]	空隙率% (ゆるみ時)
実施例1	磁性現像剤①	-32	2.8	0.48	0.90	1.65	71
実施例2	磁性現像剤②	-25	2.1	0.50	0.86	1.58	68
比較例1	磁性現像剤③	-19	1.4	0.54	0.77	1.40	61
比較例2	磁性現像剤④	-26	2.8	0.48	0.90	1.65	71
比較例3	磁性現像剤⑤	-25	2.8	0.48	0.91	1.65	71
比較例4	磁性現像剤⑥	-36	2.7	0.48	0.78	1.42	66
比較例5	磁性現像剤⑦	-36	3.6	0.38	0.93	1.65	76

表 4

	初 期 (20枚目)							1000 枚 目						
	画 像 濃 度			ドット再現性			とびちり	画 像 濃 度			ドット再現性			とびちり
	N/N	H/H	L/L	x=100 μ	x=80 μ	x=50 μ		N/N	H/H	L/L	x=100 μ	x=80 μ	x=50 μ	
実施例1	1.4	1.4	1.3	○	○	○	○	1.4	1.4	1.4	○	○	○	○
実施例2	1.4	1.4	1.35	○	○	○	○△	1.4	1.4	1.4	○	○	○△	○△
比較例1	1.4	1.4	1.4	○	○△	×	×	1.4	1.4	1.4	○	△	×	×
比較例2	1.3	1.2	1.2	○	○	○△	○△	1.3	1.25	1.25	○	○	○△	△
比較例3	1.2	1.15	1.15	○	○△	○	○△	1.3	1.2	1.2	○	△	△	△
比較例4	1.5	1.5	1.5	○	○	○△	○△	1.2	1.5	1.0	○	○	○△	△
比較例5	1.15	1.2	1.0	○	○	○	○△	1.35	1.35	1.3	○	○	○	○△

N/N…常温常湿 (23.5℃, 60%)

H/H…高温高湿 (32.5℃, 85%)

L/L…低温低湿 (15℃, 10%)

黒のドット100個の再現性: ○ …欠損2個以下

○△…欠損3～5個

△ …欠損6～10個

× …欠損11個以上

〔実施例3～7〕

磁性体の含有量及び分級条件を変更する以外は、
実施例1と同様にして表5に示す絶縁性磁性トナー
を調製し、疎水性シリカと絶縁性磁性トナーを混
合して表6に示す磁性現像剤を調製した。

各磁性現像剤を使用して実施例1と同様にして連
続プリントアウト試験をおこなった。

結果を表7に示す。



表 5

	磁性トナーの粒度物性				
	5 μ 以下の 粒子の個数%	12.70 μ m以上 の粒子の体積%	6.35~10.08 μ m の粒子の個数%	体積平均粒径 [μ m]	5 μ m以下の粒子の 個数%/体積%
実施例 3	20	0	48	7.9	4.0
実施例 4	55	0	12	6.1	2.5
実施例 5	50	0	38	6.4	5.0
実施例 6	33	0	37	6.8	5.1
実施例 7	37	0	31	7.0	3.1

表 6

	疎水性シリカ			磁性現像剤の物性					
	外添量 (重量%)	疎水化度 (%)	摩擦帯電量 (μ c/g)	摩擦帯電量 (μ c/g)	BET比表面積 (m^2/g)	ゆるみ見当密度 (g/cm ³)	固め見当密度 (g/cm ³)	真比重 (g/cm ³)	空隙率 ゆるみ時 (%)
実施例 3	0.8	98	-250	-24	2.2	0.50	0.85	1.58	69
実施例 4	1.4	98	-180	-33	2.9	0.46	0.95	1.72	73
実施例 5	1.2	98	-250	-32	2.6	0.48	0.90	1.66	71
実施例 6	1.0	96	-220	-29	2.4	0.48	0.88	1.56	70
実施例 7	1.0	96	-220	-29	2.4	0.50	0.87	1.56	67

表 7

	初 期							1000 枚目						
	画像濃度			ドット再現性			とびちり	画像濃度			ドット再現性			とびちり
	N/N	H/H	L/L	x=100 μ	x=80 μ	x=50 μ		N/N	H/H	L/L	x=100 μ	x=80 μ	x=50 μ	
実施例3	1.4	1.4	1.3	○	○	○	○△	1.4	1.4	1.35	○	○	○	○△
実施例4	1.4	1.4	1.4	○	○	○	○	1.4	1.4	1.4	○	○	○	○
実施例5	1.4	1.4	1.35	○	○	○	○	1.45	1.4	1.4	○	○	○	○
実施例6	1.4	1.4	1.4	○	○	○	○	1.45	1.4	1.4	○	○	○	○
実施例7	1.4	1.4	1.4	○	○	○	○	1.4	1.4	1.4	○	○	○	○

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の磁性現像剤を好ましく適用可能な画像形成装置の概略的説明図であり、第2図は第1図に示す装置の現像部の拡大図である。

第3図は本発明に係る疎水性シリカまたは現像剤の荷電量測定装置の略図である。

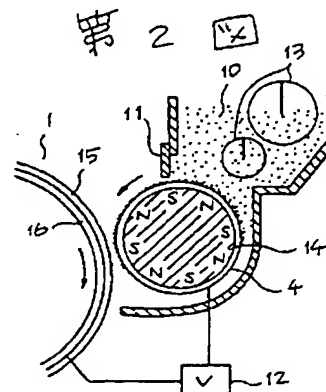
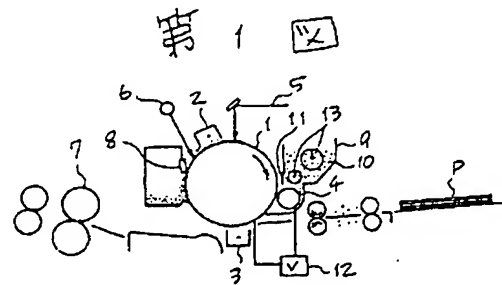
第4図及び第5図は実施例で磁性トナーの分級に使用した多分割分級機の概略的説明図である。

第6図は実施例及び比較例でドットの再現性試験に用いた画像パターンを示す部分図である。

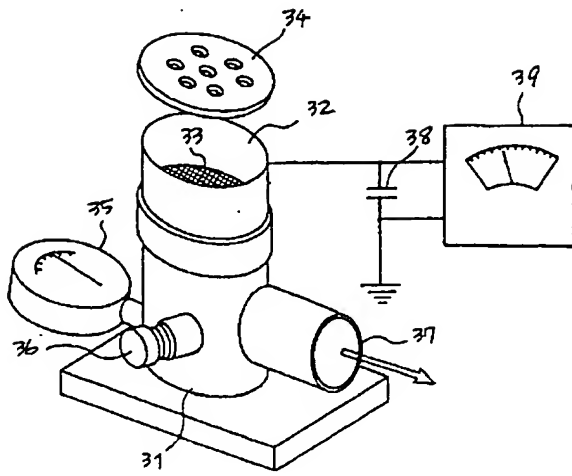
第7図は本発明に係るトナーの5 μ m以下の粒子の含有比率の範囲を示す図である。

第8図は実施例1で用いた球状磁性体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真であり、第9図は比較例5で用いた立方晶磁性体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

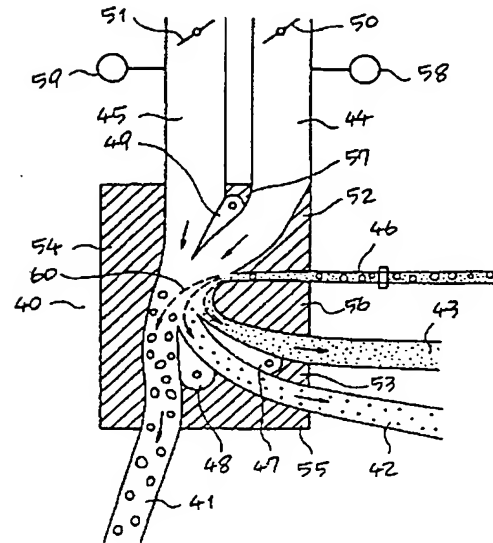
第10a図、第10b図及び第10c図はとびちりのランク○、△及び×を示す図である。



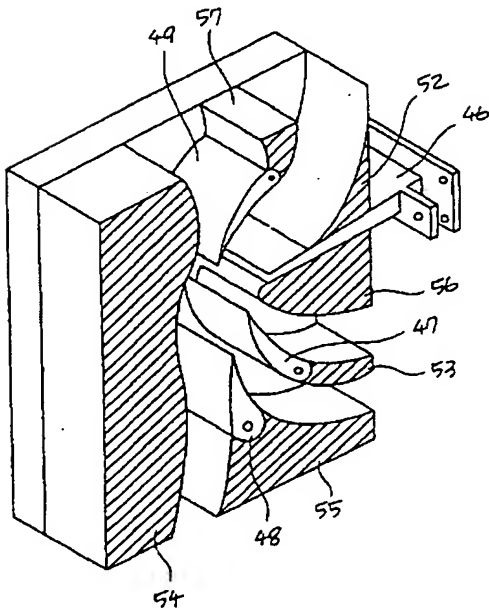
第 3 図



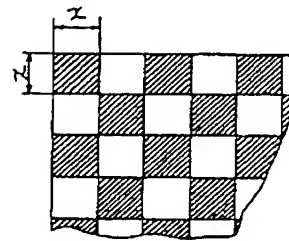
第 4 図



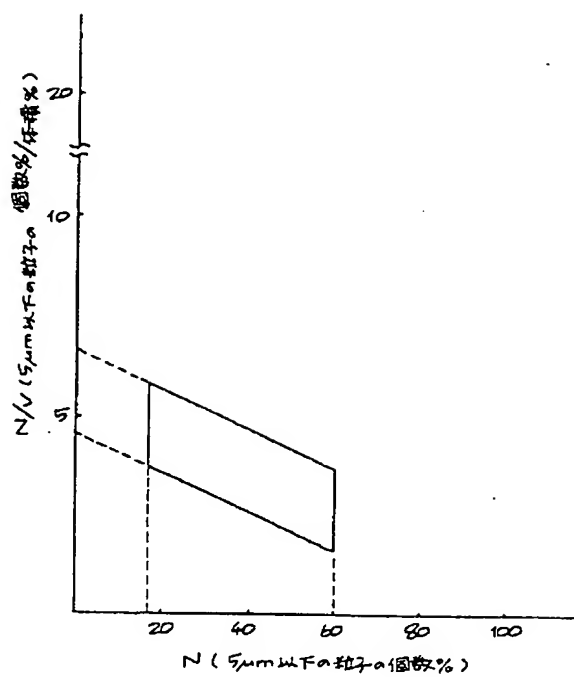
第 5 図



第 6 図



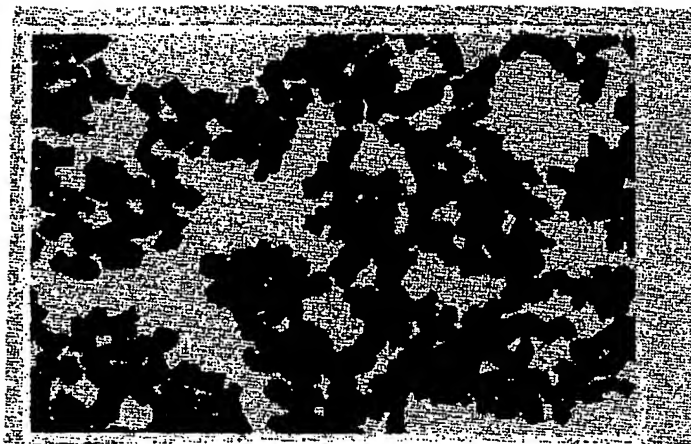
第7図



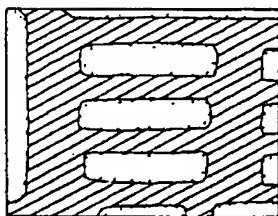
第8図



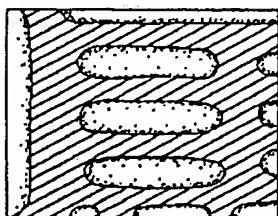
第9図



第10a図



第10b図



第10c図

